

## CMS 에서 확산시간상수의 압력의존성 예측 모델

배운상, 이창하  
연세대학교 화학공학과

## Pressure-dependent Models for Adsorption Kinetics on a CMS

Youn-Sang Bae, Chang-Ha Lee  
Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul

**Introduction**

부피측정법을 이용하여 CMS 에 대한 8 성분 순수기체(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>)의 흡착평형 및 속도를 15 기압까지 연구해 보았다. CMS 에서의 흡착속도는 흡착질의 크기, 모양, 극성 등 다양한 인자들에 의해 영향을 받는다. 또한, 흡착속도를 나타내주는  $D/r^2$  값의 압력의존성은 일반적으로 Darken 식에 의해 예측이 가능하지만[1], 일부 계는  $D/r^2$  의 압력의존성이 매우 강하여 Darken 식에 의해 예측할 수 없는 경우도 있다. 이런 경우에 대해서는 이를 예측해줄 수 있는 새로운 모델이 필요하다.

**Theory****1. 흡착평형 model**

다음의 모델들을 흡착평형 data 예측에 사용하였다.

$$\text{Langmuir isotherm:} \quad C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{bP}{1 + bP} \quad (1)$$

$$\text{L-F isotherm:} \quad C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{bP^{1/n}}{1 + bP^{1/n}} \quad (2)$$

$$\text{Toth isotherm:} \quad C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{bP}{(1 + (bP)^n)^{1/n}} \quad (3)$$

**2. 확산계수의 압력의존성 예측 model**

확산계수의 압력에 대한 지수적인 증가경향은 다음의 Darken 식에 의해 설명되어질 수 있으며, 이 식은 화학포텐셜 구배가 확산의 구동력이라는 가정하에서 유도된 식이다.

$$D_{\mu} = D_{\mu 0} \frac{d \ln P}{d \ln C_{\mu}} \quad (4)$$

이 식에 위의 흡착등온선들을 적용하면 다음과 같은 식들이 유도된다.

$$\text{Darken-Langmuir:} \quad D_{\mu} = D_{\mu 0}' (1 + bP) \quad (5)$$

$$\text{Darken-LF:} \quad D_{\mu} = D_{\mu 0}' [1 + bP^{1/n}] \quad (6)$$

$$\text{Darken-Toth:} \quad D_{\mu} = D_{\mu 0}' [1 + (bP)^n] \quad (7)$$

## Experiment

본 연구에서 사용한 흡착제는 CMS-T3A (Takeda Co.)이며, 흡착질은 순도 99.99%의 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 를 사용하였다. 자세한 실험방법은 이전의 논문들을 참조하기 바란다[2,3]. 20℃, 30℃, 40℃의 온도에서, 압력은 0~15atm의 압력범위에서 실험을 행하였다. 흡착제는 150℃, 진공 상태에서 12 시간동안 활성화시켜서 사용하였다.

## Result and Discussion

### 1. 흡착 평형

이전 연구들의 결과를 보면, 위의 흡착평형모델(Eqs. (1)~(3))은 8 성분의 흡착등온선을 잘 예측해 줄 수 있음을 확인할 수 있다.

### 2. CMS 에서 흡착속도에 영향을 주는 인자들

CMS 에서의 흡착속도는 다양한 인자들의 상대적인 중요성에 의해 영향을 받는다. 가장 큰 영향을 미치는 것은 흡착질의 크기와 모양이다. 그러나, CO<sub>2</sub> 와 SO<sub>2</sub> 는 이것만으로는 상대적으로 빠른 흡착속도를 설명할 수 없으며, 두 분자의 강한 vertical interaction 에 의해 설명되어질 수 있다. 또한, CH<sub>4</sub> 와 Ar 는 상대적으로 느린 흡착속도를 보이는데, 이것은 두 분자의 강한 lateral interaction 에 의해 설명되어질 수 있다. 이외에도 흡착질의 극성도에 의해 SO<sub>2</sub> 와 CO 의 상대적으로 빠른 흡착속도를 설명할 수 있다.

### 3. 흡착속도상수의 압력의존성 예측

흡착속도상수(Diffusional time constant,  $D/r^2$ )는 Brandani (1997)가 제시한 모델을 사용하여 얻었다[4]. 모든 성분들에 대해 흡착속도상수는 압력(점유율)에 따라 증가하는 경향을 보였고, 이것은 Darken 식에 의해 설명할 수 있다. Figs. (1)~(3)에는 CO 의 속도결과에 Darken-based models(Eqs. (5)~(7))을 적용한 결과를 보여주었는데, 실험결과가 모델로 예측한 결과보다 훨씬 더 압력에 강하게 의존하는 것을 볼 수 있었다. 따라서, 보다 강한 압력의존성을 예측해줄 수 있는 모델이 필요하다. Do (1996)는 흡착등온선의 초반 기울기가 크다는 가정하에서 다음과 같은 구조적 확산모델을 제시하였다[5].

$$D_{\mu} = \frac{A}{dC_{\mu} / dP} \quad (8)$$

여기서, A 는 상수이다. 이 식에 위의 흡착등온선들을 적용하면 다음과 같은 식들이 유도된다.

$$\text{Do-Langmuir:} \quad D_{\mu} = D_{\mu 0}^{*} (1 + bP)^2 \quad (9)$$

$$\text{Do-LF:} \quad D_{\mu} = D_{\mu 0}^{*} \frac{(1 + bP^{1/n})^2}{P^{1/n}} \quad (10)$$

$$\text{Do-Toth:} \quad D_{\mu} = D_{\mu 0}^{*} (1 + (bP)^n)^{\frac{1+n}{n}} \quad (11)$$

Figs. (4)~(6)에는 CO 의 속도결과에 Do-based models(Eqs. (9)~(11))을 적용한 결과를 보여주었는데, Darken-based model 들 보다 실험결과를 훨씬 잘 예측해줄 수 있음을 확인할 수 있었다. 나머지 기체들에 대해서도 동일한 결과를 얻을 수 있었고, Do-Langmuir model(Eq. (9))이 실험결과를 가장 잘 예측해줄 수 있었다.

## Conclusion

CMS 에서의 흡착속도는 흡착질의 크기, 모양, 극성 등 다양한 인자들에 의해 영향을 받는다. 흡착속도상수는 압력(점유율)에 따라 증가함을 확인하였다. Darken 식으로부터 유도된 모델들로는 압력에 강한 의존성을 보이는 실험결과를 예측해줄 수 없었다. 따라서, Do 가 제시한 구조적 확산 모델을 적용하였더니 실험결과를 보다 잘 예측해줄 수 있었다.

## Notation

A	: Do relation 상수 [ $\text{sec}^{-1}$ ]	b	: Langmuir 형 모델의 친화계수 [-]
$C_{\mu}$	: 흡착질의 농도 [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]	$C_{\mu s}$	: 포화용량 [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]
$D_{\mu}$	: Diffusional time constant ( $D/r^2$ ) [ $\text{sec}^{-1}$ ]		
$D_{\mu 0}$	: 0 의 점유율에서 Diffusional time constant [ $\text{sec}^{-1}$ ]		
$D_{\mu 0}$	: Darken-based model 들에서 Darken 상수 [ $\text{sec}^{-1}$ ]		
$D_{\mu 0}^*$	: Do-based model 들에서 Do 상수 [ $\text{sec}^{-1}$ ]		
n	: L-F 와 Toth 모델에서 평형상수 [-]	P	: 기상압력 [atm]

## Reference

- [1] Ruthven, D.M., "Diffusion of Oxygen and Nitrogen in Carbon Molecular Sieve," *Chem.Eng. Sci.*, **47**, 4305 (1992).
- [2] 배윤상, "CMS 에 대한 7 성분 순수기체의 흡착평형 및 속도에 관한 연구", 연세대학교 석사학위 논문 (2001).
- [3] Younsang Bae, \*Kwon-Il Kim, Chang-Ha Lee, "Sorption Equilibrium and Kinetics in CMS by Piezometric Method," *Theory and Applications of Chemical Engineering*, **7(1)**, 2422 (2001).
- [4] S.Brandani: "Analysis of the Piezometric Method for the Study of Diffusion in Microporous Solids: Isothermal Case", *Adsorption*, **4**, 17-24 (1998).
- [5] Do, D.D, "A model for Surface Diffusion of Ethane and Propane in Activated Carbon," *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 4145, (1996).

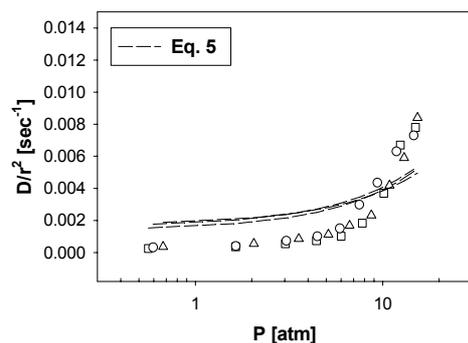


Figure 1. Pressure-dependence of  $D/r^2$  for CO adsorptions and the predictions by Darken-Langmuir model (Eq. 5)

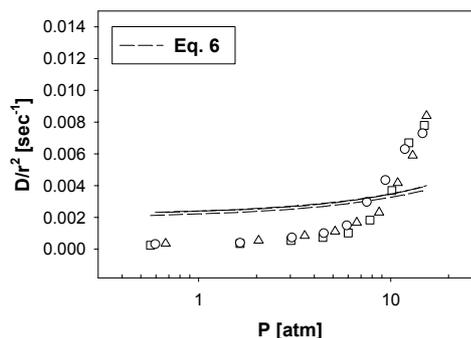


Figure 2. Pressure-dependence of  $D/r^2$  for CO adsorptions and the predictions by Darken-LF model (Eq. 6)

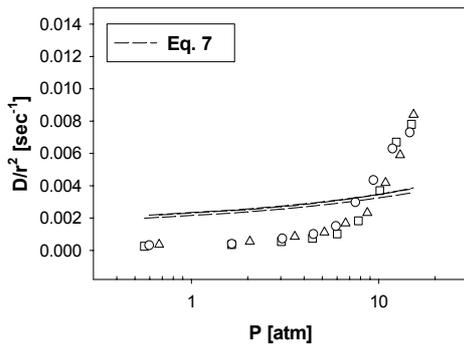


Figure 3. Pressure-dependence of  $D/r^2$  for CO adsorptions and the predictions by Darken-Toth model (Eq. 7)

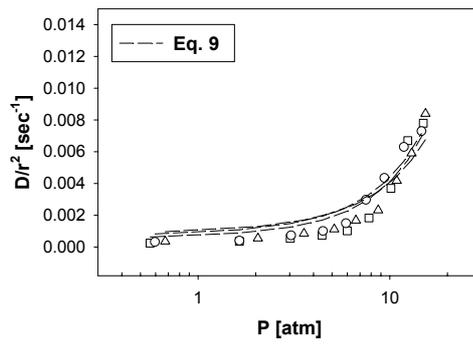


Figure 4. Pressure-dependence of  $D/r^2$  for CO adsorptions and the predictions by Do-Langmuir model (Eq. 9)

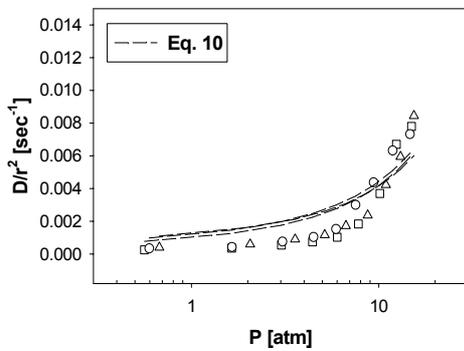


Figure 5. Pressure-dependence of  $D/r^2$  for CO adsorptions and the predictions by Do-LF model (Eq. 10)

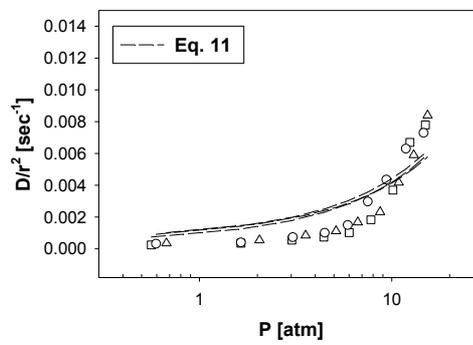


Figure 6. Pressure-dependence of  $D/r^2$  for CO adsorptions and the predictions by Do-Toth model (Eq. 11)